

# ANNALEN DER CHEMIE UND PHARMACIE.

---

XCIX. Bandes zweites Heft.

---

## Nachweisung des Absorptionsgesetzes für Am- moniakgas;

von *L. Carius*.

(Hierzu Fig. 1 bis 4 auf Tafel I.)

---

Seit Prof. Bunsen feststellte, daß die Menge eines vom Wasser aufgenommenen Gases für jede Temperatur einem Absorptionscoefficienten entspricht, dessen Größe im geraden Verhältnisse zu dem Drucke steht, sind auf Veranlassung desselben verschiedene Untersuchungen ausgeführt, welche die Gültigkeit dieses wichtigen und interessanten Gesetzes auch für andere Verhältnisse nachweisen, als die, für welche dasselbe zunächst gefunden war.

Die von Prof. Bunsen bei seiner Untersuchung \*) benutzten Gase besitzen für das als Absorptionsflüssigkeit verwandte Wasser meist nur verhältnißmäßig kleine Coefficienten. Es erschien daher interessant, zu untersuchen, ob das erwähnte Gesetz auch für andere Flüssigkeiten als Wasser und vor Allem für solche Gase gültig sei, welchen ein sehr hoher Absorptionscoefficient zukommt. Die erste zum Zweck

---

\*) Diese Annalen XCIII, 1; über das Gesetz der Gasabsorption von R. Bunsen.

dieser Prüfung von mir ausgeführte Untersuchung \*) zeigt, daß das Absorptionsgesetz auch für die Absorption der Gase durch Alkohol und auch bei Gasen volle Gültigkeit hat, von welchen die Flüssigkeit mehr als das Fünfzigfache ihres Volumens absorbirt. Letzteres wurde gleichzeitig durch die Untersuchung von Dr. Schönfeld \*\*) dargethan.

Um zu sehen, bis zu welcher Grenze die Gültigkeit des Gesetzes noch nachgewiesen werden kann, wählte ich zu der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung das Ammoniak, und erhielt dabei das unerwartete Resultat, daß selbst dieses Gas, obwohl das Wasser unter Umständen davon mehr als das Tausendfache seines Volumens aufnehmen kann, demungeachtet noch eine dem totalen und partiaren Drucke proportionale Absorption erleidet.

Die Absorptionscoefficienten des Ammoniaks sind von Thomson und H. Davy bestimmt; doch weichen die Resultate beider bedeutend von einander ab, so daß eine genaue Ermittlung dieser Coefficienten vor Allem erforderlich war.

Die Bestimmung der Absorptionscoefficienten eines Gases, d. h. der Menge Gas, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit absorbirt wird, beruht auf der Messung der Gasmenge, welche ein genau bekanntes Volumen gasfreier Flüssigkeit aufnimmt. Die Gase, deren Absorptionscoefficienten für Wasser bisher bestimmt sind, werden mit Ausnahme der schwefligen Säure in so geringer Menge vom Wasser aufgenommen, daß eine Vergrößerung des Volumens des letzteren durch die Gasaufnahme nicht zu befürchten war. Daher konnten die Absorptionscoefficienten dieser Gase im Absorptiometer in der Art bestimmt werden, daß zuerst das

---

\*) Diese Annalen XCIV, 129.

\*\*) Ibid. XCV, 1.

Gasvolumen, und das Wasservolumen erst nach vollendeter Absorption gemessen wurde. Bei Bestimmung der Coëfficienten der schwefligen Säure für Alkohol wie für Wasser war dieses schon nicht mehr zulässig; man würde, um den Fehler zu umgehen, welcher aus der Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens durch die Gasaufnahme entstände, zuerst das Volumen der Flüssigkeit im Absorptiometer messen, und darauf das außerhalb des Instrumentes gemessene Gasvolumen hinzutreten lassen müssen. Ein solches Verfahren würde indessen mit zwei erheblichen Fehlerquellen behaftet sein, indem eine genaue Messung des Wasservolumens dadurch erschwert wird, daß beim Einfüllen desselben die Wände des Absorptiometers in der ganzen Länge des Instrumentes benetzt werden und das Ueberfüllen eines außerhalb des Absorptiometers gemessenen Gasvolumens leicht mit Verlust verbunden ist. Noch erheblicher würde dieser Fehler bei dem Ammoniak werden; denn bekanntlich vergrößert das Wasser bei der Absorption dieses Gases sein Volumen beträchtlich, und man würde außerdem, wegen der bedeutenden Absorptionsfähigkeit des Wassers für Ammoniakgas, eines sehr großen Absorptiometers bedürfen.

Aus diesem Grunde zog ich vor, die vom Wasser absorbirte Menge Ammoniakgas auf chemischem Wege zu ermitteln. Diefes kann entweder geschehen, indem man die durch die Absorption erhaltene Ammoniakflüssigkeit mit Chlorwasserstoff übersättigt und das erhaltene Chlorammonium als Ammoniumplatinchlorid bestimmt, oder indem man den Ammoniakgehalt direct durch Titrirung mit verdünnter Schwefelsäure von genau bekanntem Gehalt ermittelt. Ich wählte die letztere Methode, durch welche sehr genaue Resultate erhalten werden, wenn man nur die Farbenveränderung der zugesetzten Lackmuslösung genau beobachtet, und welche vor der ersteren die raschere Ausführung und leichtere Vermei-

dung von Gasverlusten voraus hat, da man mit sehr verdünnten Flüssigkeiten arbeiten kann.

Zur Bereitung der zu diesen Titirungen erforderlichen Schwefelsäurelösung verdünnte ich eine größere Menge reiner Schwefelsäure mit destillirtem Wasser, so dafs annähernd auf jedes Liter Wasser 25 Cubikcentimeter Schwefelsäurehydrat kamen. Von der so bereiteten, wohl durchgeschüttelten Flüssigkeit wurden in derselben Burette\*), welche nachher zum Messen der Flüssigkeit diente, zwei verschiedene Mengen genau abgemessen und mit Chlorbaryum auf ihren Schwefelsäuregehalt geprüft. Bei dem ersten dieser Versuche gaben 60,0 CC. Flüssigkeit 6,5268 Grm. schwefelsauren Baryt, und aus den für den zweiten Versuch verwandten 64,0 CC. wurden 6,9530 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten. Daraus folgt für 1 CC. der Schwefelsäurelösung :

Versuch 1) 0,10878 schwefelsaurer Baryt.

„ 2) 0,10864 „ „

Im Mittel aus beiden Versuchen enthält 1 CC. der Flüssigkeit 0,037312 Grm. Schwefelsäure.

Was die Messung des zur Absorption verwandten Wasservolumens betrifft, so kann diese ebenfalls auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Man kann entweder ein gleich Anfangs gemessenes Volumen Wasser mit Ammoniakgas sättigen, oder man sättigt eine beliebige Menge Wasser mit Gas und berechnet mit Hülfe der specifischen Gewichte dieser gesättigten Flüssigkeit das darin enthaltene Volumen gasfreien Wassers. Wollte man das Wasservolumen gleich Anfangs messen, so würde eine Verminderung desselben dadurch zu befürchten sein, dafs die gegen Ende der Absorption die

---

\*) Hier, wie bei jeder folgenden Messung in einer Burette, wurde nie versäumt, dieselbe mit der zu messenden Flüssigkeit vorher auszuspülen.

Flüssigkeit unabsorbirt durchstreichenden Gasblasen erhebliche Mengen Wasserdampf mit fortführen. Ich wählte daher den zweiten Weg, indem ich mit jedem Absorptionsversuch eine Bestimmung des specifischen Gewichts der erhaltenen gesättigten Flüssigkeit verband.

Der Apparat, welchen ich zur Sättigung des Wassers mit Ammoniak und zur Messung der auf ihren Ammoniakgehalt zu prüfenden Menge gesättigter Flüssigkeit benutzte, bedarf einer kurzen Beschreibung.

Zur Entwicklung des Ammoniakgases diente die langhalsige Flasche *a* Fig. 1, Taf. I von dünnem Eisenblech; dieselbe wurde auf gewöhnliche Weise mit der Waschflasche *b*, einem zur Hälfte mit verdünnter Kalilösung gefüllten langen Probirrohr verbunden, aus welchem das gewaschene Gas durch eine enge gebogene Glasröhre auf den Boden des die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Gefäßes *c* strömte.

Da das Ammoniakgas bei niederer Temperatur in so außerordentlicher Menge vom Wasser aufgenommen wird, während diese Absorbirbarkeit bei etwas erhöhter Temperatur in sehr raschem Verhältniß abnimmt, so war es vor Allem nöthig, eine jede Temperaturerhöhung der zur Prüfung auf ihren Ammoniakgehalt abgemessenen gesättigten Flüssigkeit sorgfältig zu vermeiden. Bei Bestimmung der Coëfficienten der schwefligen Säure für Alkohol bediente ich mich zu einem ähnlichen Zweck eines kleinen Fläschchens mit gut eingeschliffenem Stöpsel, in welches die Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefäß durch den Druck des nachströmenden Gases getrieben wurde. Für den vorliegenden Versuch mit Ammoniak war dieses Verfahren nicht zulässig; denn selbst wenn das Fläschchen vor der Füllung in einer Eismischung abgekühlt worden wäre, wie dieß bei den Versuchen mit schwefliger Säure geschah, so würde doch schon durch das Anfassen des Fläschchens mit dem Finger während des Ein-

tretens der Ammoniaklösung eine geringe Temperaturerhöhung und dadurch ein Verlust an Ammoniakgas unvermeidlich gewesen sein.

Aus diesem Grunde schien es mir nach einigen vorläufigen Versuchen das Geeignetste, die Messung der zum Versuch zu verwendenden Flüssigkeit in demselben Gefäße vorzunehmen, in welchem die Sättigung geschehen war. Um dieses in exacter Weise ausführen zu können, wurde die folgende Einrichtung benutzt. Ein etwa 0,16 Meter langes und 0,017 Meter weites Glasrohr liefs ich in einiger Entfernung vom unten zugeschmolzenen Ende bis auf einen inneren Durchmesser von etwa 0,005 Meter vor der Lampe zusammenfallen. Auf diese Weise war der untere Theil des Röhrchens in eine kleine Flasche verwandelt, deren enger Hals hinreichend dicke Wände besafs, um das Einschleifen eines Glasstöpsels zu gestatten. Diefes geschah, indem ein Glasstab, welcher zur bequemen Handhabung noch etwas aus dem Gefäße herausragte, auf das Genaueste mit feinem Smirgel in den engen Hals der kleinen Flasche eingeschliffen und so ein dichter Verschlufs erhalten wurde. Fig. 2 zeigt diesen Apparat.

Bei dem Versuch befestigte ich denselben in einem durchbohrten Korce, welcher zwischen zwei zusammengewundenen Eisendrähten eingeklemmt war. Ganz in derselben Weise wurde auch ein kleines, in 0,1 Grade getheiltes und mit einem Normalthermometer genau verglichenes Thermometer möglichst nahe bei dem Fläschchen angebracht. Die Enden der Eisendrähte dienten zur Befestigung des Ganzen in einem grofsen Becherglase *d* Fig. 1, welches zur Regulirung der Temperatur mit Wasser oder Eis gefüllt war.

Es bleibt mir nun noch übrig, einige Worte über die Bestimmung der spec. Gewichte der gesättigten Lösungen zu sagen. Das gewöhnlich zu solchen Bestimmungen benutzte

Picnometern konnte ich hier nicht anwenden, da selbst bei der größten Vorsicht eine geringe Temperaturerhöhung nicht zu vermeiden gewesen sein würde, wodurch dann nicht allein die Bestimmung ungenau geworden, sondern auch die Wage der nachtheiligen Einwirkung des entweichenden Ammoniaks ausgesetzt gewesen wäre. Ich benutzte daher folgende Vorrichtung. Die kleine Pipette Fig. 3, bestehend aus einem weiten, etwas aufgeblasenen Röhrchen und zwei an dieses angelötheten engen Thermometerröhrchen, trägt etwas über dem weiteren Theil bei *a* eine Marke. Zur Bestimmung der spec. Gewichte wurde diese Pipette genau bis an die erwähnte Marke mit der gesättigten Flüssigkeit gefüllt, und die benetzte Außenseite mit weichem Fließpapier rasch abgetrocknet, während die Pipette selbst horizontal gehalten wurde, um das Ausfließen der Flüssigkeit zu vermeiden. Auf diese Art liefs sich leicht bei jedem Versuche ein völlig constantes Volumen Flüssigkeit abmessen. Zur Bestimmung des Gewichtes dieses constanten Volumens wurde die Pipette nach dem Abtrocknen rasch in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes langes Probirröhrchen gesteckt, letzteres mit einem gut schließenden Kork\*) verstopft und mit Hülfe eines Platindrahtes an der Wage aufgehängt. Auf diese Weise war dem Entweichen auch der geringsten Menge Ammoniakgas vorgebeugt, indem die aus der Pipette langsam in das zuvor in Eis abgekühlte Wasser tretende Flüssigkeit auf mehr als das 15fache Volum verdünnt wurde. Das Gewicht des Probirröhrchens sammt dem darin enthaltenen Wasser, dem Kork und Platindraht war unmittelbar vor jedem Versuche genau ermittelt, ebenso war das Gewicht der völlig trockenen

---

\*) Dieser Kork war zur Vermeidung der Anziehung von Wasser mit einer dünnen Schicht Collodium überzogen.

Pipette genau bekannt und somit leicht das Gewicht der abgemessenen Flüssigkeit zu finden.

Beide Apparate, sowohl das als Absorptionsgefäß dienende Fläschchen, als auch die Pipette zur Bestimmung der spec. Gewichte, mußten, bevor sie zur Ausführung der Versuche benutzt werden konnten, noch sorgfältig auf ihren Rauminhalt geprüft werden. Bei dem Maßfläschchen mit Glasstöpsel geschah dies, indem dasselbe unter sorgfältiger Vermeidung von Luftbläschen mit chemisch reinem Quecksilber gefüllt, der Glasstöpsel genau aufgesetzt und das überflüssige Quecksilber vorsichtig entfernt wurde. Aus der Gewichts Differenz des leeren und des mit Quecksilber gefüllten Fläschchens ergab sich, daß dasselbe bei  $+ 18^{\circ},0$  C. 68,7955 Grm. Quecksilber faßt. Das spec. Gewicht des Quecksilbers bei  $0^{\circ}$  im Vergleich zu Wasser bei  $4^{\circ}$  C. ist nach Regnault 13,596, der Ausdehnungscoefficient nach Dulong und Petit 0,00018018; es ergibt sich daher der Inhalt  $v$  des Fläschchens aus der Gleichung :

$$v = \frac{68,7955 (1 + 0,00018018 \times 18,0)}{13,596}$$

zu 5,0764 CC.

Die Pipette wurde durch Aufsaugen genau bis an die Marke mit chemisch reinem Quecksilber gefüllt und das Gewicht des letzteren zu 40,1957 gefunden. Die Temperatur des Quecksilbers betrug  $15^{\circ},3$  C. Daraus ergibt sich der Rauminhalt der Pipette zu 2,9646 CC.

Die Ausführung der Absorptionsversuche selbst geschah in folgender Weise : Die eiserne Entwicklungsflasche wurde bis zum Halse mit einem Gemenge von möglichst kohlensäurefreiem pulverförmigem Kalkhydrat und Chlorammonium gefüllt, mit der Waschflasche\*) verbunden und die Entwicke-

---

\*) Diese Waschflasche war mit verdünnter Kalilösung gefüllt, um das Ammoniakgas frei von Kohlensäure zu erhalten.



lung des Ammoniakgases durch Erwärmung mit einer Gasflamme so lange in starkem Gange erhalten, bis auch aus der Waschflasche alle Luft ausgetrieben war und etwas Wasser das eingeleitete Gas völlig absorbirte. Erst dann wurde die Ableitungsröhre bis auf den Boden des zu  $\frac{1}{3}$  mit luftfreiem destillirtem Wasser gefüllten Absorptionsfläschchens geführt. Während der Sättigung erhielt ich die Temperatur des Wasserbades besonders gegen Ende derselben unter Umrühren des Temperaturmediums auf das Sorgfältigste constant. Die Absorption wurde erst als beendigt angesehen, nachdem das Ammoniakgas schon  $\frac{1}{4}$  Stunde unabsorbirt durch die Flüssigkeit gestrichen war.

Hierauf geschah zunächst die Bestimmung des spec. Gewichts der erhaltenen gesättigten Flüssigkeit auf oben beschriebene Weise, ohne indess das Durchstreichen des Gases zu unterbrechen. Das Röhrchen mit der Pipette wurde nach der Wägung in ein mit Eisstückchen gefülltes Becherglas gestellt, da der Inhalt desselben nachher noch zu einer als Controle dienenden Ammoniakbestimmung benutzt werden sollte.

Bei der nun folgenden Ermittlung des Ammoniakgehaltes der in dem Absorptionsgefäß selbst abzumessenden Flüssigkeit war ich mit der größten Vorsicht darauf bedacht, jede Quelle eines Ammoniakverlustes zu umgehen. Zu diesem Zweck war besonders alles zu Verdünnungen oder zum Abspülen zu verwendende destillirte Wasser vorher in Eis abgekühlt, so daß ein Theil desselben in den Gefäßen gefroren war.

Nach der Entfernung des Gasleitungsröhrchens aus der Absorptionsflasche wurde die letztere rasch in fein gestoßenes Eis gestellt, und der vorher abgekühlte, aber sorgfältig getrocknete Glasstöpsel genau aufgesetzt. Die überflüssige Ammoniaklösung konnte nun leicht durch sorgfältiges Aus-

spülen des oberen Theils des Fläschchens mit dem abgekühlten Wasser entfernt werden, während durch den genau schließenden Glasstöpsel ein Verlust an Ammoniak, oder ein Eindringen des Waschwassers in die untere kleine Kugel vermieden war. Es kam nun darauf an, die gesättigte Lösung ohne Verlust an Ammoniak in ein Becherglas zu schaffen, um den Ammoniakgehalt durch Titrirung ermitteln zu können. Hätte ich dieses durch Ausspülen mit Wasser bewerkstelligen wollen, so würde der Erfolg ein sehr zweifelhafter gewesen sein. Ich zog es daher vor, zu diesem Auswaschen gleich die zur Titrirung zu verwendende Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure zu verwenden. Zu diesem Zweck wurde der obere Theil des Fläschchens aus einer vollen Burette mit der genannten Säure gefüllt, darauf der Glasstöpsel etwas gehoben, so daß die specifisch leichtere Ammoniaklösung in der verdünnten Schwefelsäure aufsteigen und sich damit mengen konnte. Damit hierbei aber nicht auf einmal zuviel Ammoniak aufsteigen möchte und dadurch alle Schwefelsäure gesättigt worden wäre, wurde die letztere mit etwas Lackmuslösung roth gefärbt, und sobald diese anfing, die Farbe etwas zu verändern, der Stöpsel wieder geschlossen, die überstehende Flüssigkeit in ein Becherglas abgegossen und in dieser Weise alles Ammoniak aus dem Fläschchen entfernt, welches ich dann noch sorgfältig mit destillirtem Wasser auswusch. Die Verdünnung der Schwefelsäureflüssigkeit war hinreichend, um eine nachtheilige Erwärmung beim Zusammentreffen mit der Ammoniaklösung zu verhindern.

Alles in dem Absorptionsfläschchen vorhanden gewesene Ammoniak war nun, an Schwefelsäure gebunden, mit einem Ueberschuß von letzterer in dem Becherglase angesammelt. Die gesammte verbrauchte Schwefelsäure ergab sich durch die Ablesung an der Burette, und es kam nur noch darauf

an, den erwähnten Ueberschufs zu ermitteln. Diefs geschah durch Zutropfeln einer sehr verdünnten Ammoniaklösung aus einer zweiten Burette, bis die Flüssigkeit die der Neutralität entsprechende Färbung \*) angenommen hatte. Unmittelbar darauf wurde dann von der noch in der Burette enthaltenen Ammoniaklösung eine genau gemessene Menge mit der verdünnten Schwefelsäure von bekannter Concentration auf ihren Gehalt geprüft.

In ganz ähnlicher Weise, wie bei diesen Hauptversuchen, geschah auch die Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Flüssigkeit, welche zur Ermittlung der specifischen Gewichte benutzt worden war. Da indessen die letzteren Bestimmungen stets gleich nach den ersteren ausgeführt wurden, so war es unnöthig, die Concentration der verdünnten Ammoniaklösung nochmals zu bestimmen, da dieselbe wie die Schwefelsäureflüssigkeit in großer Menge vorrätzig ihren Ammoniakgehalt selbst in viel längerer Zeit nicht änderte. Durch Vergleichung der Resultate beider Versuche ergab sich später ein Beweis für die Genauigkeit der Messung der gesättigten Flüssigkeiten, wie auch des zur Bestimmung des Ammoniaks benutzten Verfahrens.

Die Resultate beider Versuchsreihen sind nachstehend gegeben. Die bezeichnenden Buchstaben haben folgende Bedeutung : n zur ersten Neutralisation des Ammoniaks der gesättigten Lösung verbrauchte Schwefelsäure in Cubikcentimetern; t Ammoniaklösung in Cubikcentimetern, zur Neutralisation der bei der ersten Sättigung überschüssig verwandten Schwefelsäure; t<sub>1</sub> Ammoniaklösung in Cubikcentimetern, zur

---

\*) Diese passend mit dem Violett der Georginen zu vergleichende Färbung ist ebenso characteristisch, als bei einiger Uebung leicht zu treffen; sie geht nach kurzem Stehen der Flüssigkeit in ein tiefes Roth über.

Prüfung der Concentration derselben angewandt;  $n_1$  zur Neutralisation der Ammoniaklösung  $t_1$  verlangte Schwefelsäureflüssigkeit.

	°C.	Reducirter Druck	Erste Versuchsreihe		Zweite Versuchsreihe		$t_1$	$n_1$
			n	t	n	t		
		M.						
1)	0,53	0,7553	133,3	12,4	70,15	—	54,6	59,1
2)	4,60	0,7509	132,0	17,5	67,95	1,65	45,3	49,1
3)	9,54	0,7509	130,0	21,15	—	—	52,15	56,75
4)	14,41	0,7546	113,0	11,0	100,3	37,85	53,5	58,2
5)	19,71	0,7546	132,0	34,55	77,7	20,75	53,0	57,5
6)	25,01	0,7525	141,8	49,60	99,0	44,0	55,6	60,25

Das Gewicht des Inhaltes der Pipette nach den einzelnen Sättigungen, sowie die aus demselben durch Division mit dem Cubikinhalte der Pipette 2,9646 CC. erhaltenen spec. Gewichte der gesättigten Lösungen sind in Folgendem zusammengestellt :

	°C.	Inhalt der Pipette in Grm.	Spec. Gew. gefunden	Spec. Gew. nach Formel 1)	Differenz
1)	0,53	2,5291	0,8531	0,8549	+ 0,0018
2)	4,60	2,5702	0,8670	0,8649	— 0,0021
3)	9,54	2,5992	0,8767	0,8756	— 0,0011
4)	14,41	2,6261	0,8858	0,8845	— 0,0013
5)	19,71	2,6454	0,8923	0,8924	+ 0,0001
6)	25,01	2,6654	0,8991	0,8984	— 0,0007

Die durch die Versuche gefundenen spec. Gewichte geben durch Combination von 1), 2), 3); 2), 3), 4), 5) und 4), 5), 6) die Interpolationsformel :

$$1) \quad s = 0,85355 + 0,0026269 \cdot t - 0,0000333 \cdot t^2.$$

Nach dieser ist die folgende kleine Tabelle berechnet :

Tabelle I.

°C.	Sp. Gew.	Diff.	°C.	Sp. Gew.	Diff.	°C.	Sp. Gew.	Diff.
0	0,8535	0,0026	9	0,8746	0,0021	18	0,8903	0,0014
1	0,8561	0,0026	10	0,8766	0,0020	19	0,8916	0,0013
2	0,8587	0,0024	11	0,8785	0,0019	20	0,8928	0,0012
3	0,8611	0,0024	12	0,8804	0,0019	21	0,8940	0,0012
4	0,8635	0,0023	13	0,8823	0,0019	22	0,8952	0,0012
5	0,8658	0,0023	14	0,8841	0,0018	23	0,8963	0,0011
6	0,8681	0,0022	15	0,8858	0,0017	24	0,8974	0,0011
7	0,8703	0,0022	16	0,8874	0,0016	25	0,8984	0,0010
8	0,8725		17	0,8889	0,0015			

Mit Hülfe dieser spec. Gewichte läßt sich nun leicht aus den oben gegebenen Versuchsergebnissen der Coefficient des Ammoniaks ableiten.

Durch Division der Schwefelsäureflüssigkeit  $n_1$  in Cubikcentimetern durch die Anzahl Cubikcentimeter Ammoniaklösung  $t_1$  ergibt sich die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure  $\frac{n_1}{t_1}$ , welche 1 Cubikcentimeter der Ammoniaklösung zur Neutralisation verlangte. Diese multiplicirt mit der Anzahl Cubikcentimeter  $t$  der Ammoniaklösung, welche zur Neutralisation der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure erfordert wurde, giebt dieselbe Menge Ammoniaklösung  $t \cdot \frac{n_1}{t_1}$ , in Cubikcentimetern der Schwefelsäureflüssigkeit ausgedrückt. Zieht man diese von der überhaupt verbrauchten Menge Schwefelsäurelösung  $n$  ab, so erhält man  $n - t \cdot \frac{n_1}{t_1}$  als die zur Neutralisation des Ammoniaks der gesättigten Lösung erforderliche Schwefelsäureflüssigkeit in Cubikcentimetern. Diese multiplicirt mit  $a$ , dem Gehalt eines Cubikcentimeters dieser Schwefelsäureflüssigkeit an wasserfreier Schwefelsäure, giebt die entsprechende Menge der letzteren in Grammen,  $a \cdot \left( n - t \cdot \frac{n_1}{t_1} \right)$ . Mit Hülfe dieses Ausdrucks für die Schwefelsäure läßt sich

leicht die derselben äquivalente Menge  $p$  des Ammoniaks in Grammen finden, welches in der zum Versuch abgemessenen Menge der gesättigten Flüssigkeit enthalten war. Sie folgt aus der Gleichung \*) :

$$2) \quad p = \frac{\text{NH}_3 \cdot a \left( n - t \cdot \frac{n_1}{t_1} \right)}{\ddot{s}}.$$

Durch Vergleichung des Werthes  $p$  mit dem entsprechenden Volum der gesättigten Flüssigkeit würde man die Menge des in der Volumeneinheit der letzteren enthaltenen Ammoniaks finden. Bekanntlich bezieht sich aber der Absorptionscoëfficient auf die Volumeneinheit gasfreier Flüssigkeit. Bezeichnet  $v$  das Volumen der zur Ammoniakbestimmung verwandten gesättigten Flüssigkeit in Cubikcentimetern, und  $s$  das specifische Gewicht der letzteren, so ist  $vs$  das Gewicht derselben in Grammen, und  $vs - p$  gleich dem Volum des Wassers in Cubikcentimetern, welches in letzteren enthalten. Demnach ist

$$\frac{p}{vs - p}$$

der Ausdruck für die Ammoniakmenge in Grammen, welche in der Volumeneinheit Wasser gefunden wurde; oder wenn  $s_1$  das specifische Gewicht des Ammoniakgases\*\*) bezeichnet, und da 1 Grm. atmosphärischer Luft 773 Cubikcentimeter bei 0° und 0,76 Millimeter Druck beträgt, so ist

$$\frac{p \cdot 773}{(vs - p) s_1}$$

gleich dem Volumen Ammoniakgas, bei 0° und 0,76 Millimeter Druck gemessen, welches von der Volumeneinheit Wasser

\*) Das Atomgewicht der Schwefelsäure wurde zu 500,0, das des Ammoniaks zu 212,5 angenommen.

\*\*) Bei allen Rechnungen ist das berechnete spec. Gewicht des Ammoniakgases 0,5873 benutzt.

bei der während der Absorption angewandten Temperatur und dem herrschenden Druck absorbirt wurde. Da man aber unter dem Absorptionscoëfficienten die Menge Gas versteht, welche bei dem mittleren Barometerstande absorbirt wird, so muß, wenn man annimmt, daß das Ammoniakgas dem Absorptionsgesetz folgt, obiger Ausdruck noch mit dem beobachteten Drucke dividirt und mit 0,76 multiplicirt werden. Der Coëfficient des Ammoniaks  $c$  ergibt sich daher nach der Gleichung :

$$3) \quad c = \frac{p \cdot 773 \cdot 0,76}{(v_s - p) s_i \cdot P}.$$

Man erhält aus den oben gegebenen Versuchsergebnissen die nachstehenden Werthe :

	°C.	Gefundene Coëfficienten			Coëfficient nach Formel 4)	Differenz
		Erste Versuchsreihe	Zweite Versuchsreihe	Mittel aus 1 und 2		
1)	0,53	1032,330	1036,040	1034,185	1034,180	— 0,005
2)	4,60	918,993	922,590	920,791	927,332	+ 6,541
3)	9,54	822,286	—	822,286	825,434	+ 3,148
4)	14,41	735,385	737,773	736,579	736,473	— 0,106
5)	19,71	655,407	655,236	655,321	657,866	+ 2,545
6)	25,01	586,572	584,883	585,727	585,751	+ 0,024

Die Uebereinstimmung der Resultate beider Versuchsreihen ist ein Beweis für die Genauigkeit der Methode und der benutzten Messungen. Zur Ableitung einer Interpolationsformel wurden die Mittelwerthe aus beiden Reihen angewandt. Man erhält durch Combination von 1); 2), 3); 4), 5) und 6) die Gleichung :

$$4) \quad c = 1049,624 - 29,4963 \cdot t + 0,676874 \cdot t^2 - 0,0095621 \cdot t^3.$$

Mit Hülfe derselben ist die nachstehende Tabelle berechnet :

Tabelle II.

°C.	Coëfficient	Diff.	°C.	Coëfficient	Diff.	°C.	Coëfficient	Diff.
0	1049,60	28,82	9	831,98	20,06	18	682,26	14,59
1	1020,78	27,52	10	812,76	19,22	19	667,99	14,27
2	993,26	26,28	11	794,32	18,44	20	653,99	14,00
3	966,98	25,10	12	776,60	17,72	21	640,19	13,80
4	941,88	23,98	13	759,55	17,05	22	626,54	13,65
5	917,90	22,91	14	743,11	16,44	23	612,98	13,56
6	894,99	21,90	15	727,22	15,89	24	599,46	13,52
7	873,09	20,95	16	711,82	15,40	25	585,94	
8	852,14		17	696,85	14,97			

Fig. 4, Taf. I giebt eine graphische Darstellung dieser Coëfficienten.

Nachdem diese Vorarbeit, die Bestimmung der Coëfficienten des Ammoniakgases, geschehen war, konnte die Untersuchung über die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes begonnen werden.

Prof. Bunsen hat zur Ausführung einer solchen Untersuchung verschiedene Wege angegeben \*). Diese beruhen darauf, daß man ein genau bekanntes Volum eines einfachen oder gemengten Gases von bekannter Natur und bekannten Absorptionscoëfficienten durch ein und dasselbe, oder nach und nach durch verschiedene, genau gemessene Flüssigkeitsvolumina absorbiren läßt, oder auch den Druck, unter dem diese Absorptionen vor sich gehen, auf andere Weise verändert. Die vor und nach vollführter Absorption erhaltenen Beobachtungselemente können dann mit Hilfe der bekannten Coëfficienten der Gase benutzt werden, den Druck, unter dem die Absorption geschah, oder die Volumina der nach der Absorption rückständigen oder absorbirten Gase, oder die Zusammensetzung des Gases überhaupt, oder die Coëfficienten der Bestandtheile desselben zu ermitteln. Stimmen

---

\*) Diese Annalen XCIII, 27.



die so erhaltenen Resultate mit den durch directe Messung erhaltenen überein, so ergibt sich hieraus die Gültigkeit des Gesetzes für das geprüfte Gas, da sich die von Professor Bunsen zu diesen Rechnungen gegebenen Formeln auf die Voraussetzungen des Gesetzes stützen.

Alle Versuche, welche ich, um die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes für Ammoniakgas zu prüfen, anstellte, sind mit Gemengen von Ammoniak und einem andern Gase ausgeführt. Die Wahl dieses zweiten Gases hängt zunächst von seiner chemischen Indifferenz für das Ammoniakgas ab; aus diesem Grunde konnte ich keins der leichter in Wasser löslichen Gase, wie Kohlensäure, schweflige Säure oder Stickoxydgas anwenden. Von den übrigen Gasen, deren Absorptionscoëfficienten bis jetzt bestimmt sind, bot das Wasserstoffgas den grofsen Vortheil dar, dafs es am leichtesten von völliger Reinheit erhalten werden kann, und bei allen Temperaturen gleiche Absorbirbarkeit besitzt, weshalb ich dasselbe bei allen Versuchen anwandte.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein vorher im Absorptiometer gemessenes Volumen Ammoniak und Wasserstoffgas drei auf einander folgenden Absorptionen durch dieselbe Menge Wasser unterworfen, während die Aenderung des Druckes durch Vergröfserung der Quecksilbersäule im äufseren Theile des Instrumentes geschah. Da das Wasservolumen hierbei erst nach vollendeter Absorption gemessen werden konnte, so wurde dasselbe im Verhältnifs der absorbirten Ammoniakgasmengen zu grofs gefunden. Es bedurfte daher dieses Wasservolumen einer ähnlichen Correction, wie die, welche ich bei den Versuchen mit schwefliger Säure und Alkohol für das Volumen des letzteren angewandt habe \*).

---

\*) Diese Annalen XCIV, 160.

Berechnet man nämlich mit Hülfe der auf eudiometrischem Wege gefundenen Zusammensetzung der angewandten Gas-mengen, der vor und nach der Absorption erhaltenen Beobachtungselemente, der bekannten Absorptionscoëfficienten bei der Gase für die Beobachtungstemperatur und der beobachteten fehlerhaften Werthe für das zur Absorption verwandte Wasservolum die Menge Ammoniak, welche nach der Absorption rückständig war, so erhält man daraus leicht die in der Volumeneinheit der Absorptiometerflüssigkeit absorhirt enthaltene Menge Ammoniakgas. Hat man nun ein für allemal die Mengen gasfreien Wassers bestimmt, welche in der Volumeneinheit verdünnter Lösungen von bekanntem Ammoniakgehalt enthalten sind, und diese in einer Tabelle zusammengestellt, so ist nur nöthig, die auf eben angedeutetem Wege für die Volumeneinheit der Absorptiometerflüssigkeit gefundene Ammoniakgasmenge in dieser Tabelle aufzusuchen, um das entsprechende Volumen gasfreien Wassers zu finden. Dieses multiplicirt mit dem abgelesenen Flüssigkeitsvolumen giebt das zur Absorption verwandte Volumen gasfreien Wassers.

Die Herstellung der erwähnten Tabelle ergibt sich aus dem Folgenden.

Ermittelt man das specifische Gewicht  $s$  einer Ammoniaklösung, welche in  $v$  Cubikcentimetern  $p$  Gramme Ammoniak enthält, so ist

$$5) \quad vs - p = w$$

gleich dem in  $v$  enthaltenen Volumen gasfreien Wassers in Cubikcentimetern. Ebenso ergibt sich die Menge  $W$  des Ammoniaks in Cubikcentimetern bei  $0^\circ$  und 0,76 Millimeter, welche in der Volumeneinheit der gesättigten Flüssigkeit enthalten ist, aus der Gleichung :

$$6) \quad W = \frac{p \cdot 773}{v \cdot s_1},$$

worin  $s_1$  das berechnete spec. Gewicht des Ammoniakgases bedeutet und die Zahl 773 das Volumen eines Grammen Luft bei 0° und 0,76 Meter Druck ist.

Bestimmt man nun das Volumen gasfreien Wassers  $w$  und das entsprechende Volum Ammoniakgas  $W$  für Flüssigkeiten von verschiedenem Gehalt an letzteren, und ermittelt die fehlenden Glieder durch Interpolation, so erhält man die gewünschte Tabelle.

Die Ausführung der hierzn nöthigen Bestimmungen geschah in folgender Weise. Es wurde eine größere Menge luftfreien Wassers bei Lufttemperatur mit durch Kalilösung sorgfältig gewaschenem Ammoniakgas nahezu gesättigt, die erhaltene Lösung mit etwas ausgekochtem destillirtem Wasser verdünnt, und mit dieser Flüssigkeit, nachdem sie gehörig gemischt war, unmittelbar hinter einander eine Titrirung des Ammoniakgehalts derselben und eine Bestimmung des spec. Gewichts ausgeführt. Die rückständige Ammoniaklösung wurde dann mit etwa der Hälfte ihres Volumens luftfreien destillirten Wassers gemischt, mit der erhaltenen verdünnteren Flüssigkeit dieselben Bestimmungen wiederholt, und in dieser Weise fortgefahren, bis sich das spec. Gewicht der zuletzt erhaltenen Verdünnung dem des reinen Wassers näherte.

Das Verfahren zur Ermittlung des Ammoniakgehaltes war dasselbe, wie das im Eingange der Abhandlung beschriebene; indem die Ammoniaklösung in dem dort ebenfalls beschriebenen Absorptionsfläschchen mit Glasstöpsel abgemessen \*), und auf dieselbe Weise mit Hülfe derselben Flüssigkeiten titirt wurde. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt, wobei die nämliche Bezeichnung wie oben benutzt ist.

---

\*) Das Fläschchen wurde für jeden Versuch sorgfältig ausgetrocknet, um die Bestimmung nicht durch etwa anhängende Feuchtigkeit ungenau zu machen.

	n	t	n <sub>1</sub>	t <sub>1</sub>
1	120,90	30,97	38,4	35,0
2	100,00	27,80	—	—
3	86,80	28,45	—	—
4	78,10	31,45	44,1	40,2
5	65,55	30,97	—	—
6	56,50	31,95	50,0	45,5
7	74,00	53,40	—	—
8	61,00	46,00	—	—
9	52,90	45,80	38,4	35,1

Die Bestimmung der specifischen Gewichte dieser Ammoniaklösungen konnte, da wegen ihrer großen Verdünnung kein Verlust an Ammoniak zu befürchten war, mit Hülfe des gewöhnlich zu solchen Versuchen benutzten Piknometers geschehen.

Die bei  $+ 13^{\circ},8$  bis  $14^{\circ},2$  C. angestellten Versuche gaben folgende Resultate :

	Inhalt des Fläschchens in Grammen	Spec. Gewicht
1	17,8833	0,8970
2	18,1425	0,9100
3	18,4954	0,9277
4	18,8135	0,9437
5	19,1345	0,9598
6	19,3655	0,9713
7	19,5214	0,9792
8	19,6635	0,9863
9	19,8440	0,9953
Destillirtes Wasser	19,9368	

Mit Hülfe dieser specifischen Gewichte erhält man aus den oben gegebenen Resultaten der Titrirung des Ammoniakgehaltes der entsprechenden verdünnten Lösungen nach den Gleichungen 5) und 6) die nachstehenden Werthe für die in der Volumeneinheit einer Ammoniaklösung enthaltenen Volumina Ammoniakgas von  $0^{\circ}$  und 0,76 Meter, und die entsprechenden Volumina gasfreien Wassers.

	1 Vol. Flüssigkeit enthält :	
	Vol. Ammoniak	Vol. Wasser
1	357,37	0,6255
2	285,75	0,6929
3	228,56	0,7541
4	179,22	0,8075
5	129,80	0,8611
6	88,27	0,9043
7	63,52	0,9309
8	43,42	0,9533
9	11,55	0,9866

Durch eine einfache Interpolation ist hieraus die folgende Tabelle erhalten :

Tabelle III.

Ein Volumen Flüssigkeit enthält :							
Vol. Ammoniak	Vol. Wasser	Vol. Ammoniak	Vol. Wasser	Vol. Ammoniak	Vol. Wasser	Vol. Ammoniak	Vol. Wasser
400	0,5854	300	0,6794	200	0,7849	100	0,8901
395	0,5901	295	0,6843	195	0,7903	95	0,8953
390	0,5948	290	0,6890	190	0,7957	90	0,9025
385	0,5995	285	0,6922	185	0,8011	85	0,9079
380	0,6042	280	0,6976	180	0,8066	80	0,9133
375	0,6089	275	0,7030	175	0,8120	75	0,9187
370	0,6136	270	0,7084	170	0,8174	70	0,9241
365	0,6183	265	0,7138	165	0,8228	65	0,9293
360	0,6230	260	0,7192	160	0,8282	60	0,9349
355	0,6277	255	0,7246	155	0,8336	55	0,9405
350	0,6324	250	0,7300	150	0,8390	50	0,9461
345	0,6371	245	0,7354	145	0,8444	45	0,9515
340	0,6418	240	0,7408	140	0,8498	40	0,9567
335	0,6465	235	0,7462	135	0,8552	35	0,9619
330	0,6512	230	0,7525	130	0,8589	30	0,9671
325	0,6559	225	0,7579	125	0,8641	25	0,9723
320	0,6606	220	0,7633	120	0,8693	20	0,9775
315	0,6653	215	0,7687	115	0,8745	15	0,9827
310	0,6700	210	0,7741	110	0,8797	10	0,9882
305	0,6747	205	0,7795	105	0,8849	5	0,9934

Die Absorptionsversuche wurden in nachstehender Weise ausgeführt : In das in der Wärme auf das Sorgfältigste ausgetrocknete Absorptiometer wurden Ammoniak und Wasser-

stoffgas eingefüllt und die Volumina derselben beobachtet. Aus diesen eudiometrischen Beobachtungen ergibt sich die Zusammensetzung des Gasgemenges wie folgt :

	Vol.	°C.	Auf 0° red. Druck	Vol. bei 0° und 1 M.
Ammoniakgas . . . . .	700,2	10,0	0 <sup>m</sup> ,6360	429,6
Nach Zulassung von Wasser- stoffgas . . . . .	752,6	9,7	0 <sup>m</sup> ,6896	501,2

Ammoniakgas 85,715

Wasserstoffgas 14,285

100,000.

Durch drei auf einander folgende Absorptionsversuche im Absorptiometer wurden nachstehende Beobachtungselemente erhalten :

	Volum bei 0°	°C.	Auf 0° red. Druck	Wasservolum h
Angewandtes Gas . . . .	726,80	9,7	0 <sup>m</sup> ,6896	—
Nach der ersten Absorption	129,07	8,7	0 <sup>m</sup> ,5607	21,52
Nach d. zweiten Absorption	124,41	8,8	0 <sup>m</sup> ,5799	21,38
Nach d. dritten Absorption	119,42	9,0	0 <sup>m</sup> ,6014	21,55

Die der Beobachtungstemperatur entsprechenden Coëfficienten sind :

	8°,7 C.	8°,8 C.	9°,0 C.
Ammoniakgas . . . . .	838,03	836,02	832,01
Wasserstoffgas . . . . .	0,0193	0,0193	0,0193

Mit Hülfe dieser Coëfficienten erhält man aus den gegebenen Beobachtungselementen die Mengen u des bei jeder Absorption rückständigen Ammoniakgases nach folgender, von Prof. Bunsen gegebener Gleichung \*) :

\*) Diese Annalen XCIII, 7.

$$7) \quad u = \frac{x}{x + y} = \frac{AB_1}{AB_1 + A_1B},$$

in welcher  $A = vVP$ ;  $A_1 = v_1VP$ ;  $B = 1 + \frac{\alpha h}{V_1}$

und  $B_1 = 1 + \frac{\beta h}{V_1}$ , wenn  $V$  das bei dem Drucke  $P$  gemessene Gesamtvolumen des Gasgemenges,  $v$  und  $v_1$  die in der Volumeneinheit dieses Gemenges enthaltenen Volumina Ammoniakgas und Wasserstoffgas,  $\alpha$  und  $\beta$  die Absorptionscoëfficienten der beiden Gase,  $V_1$  das nach jeder Absorption rückständige Gasvolumen unter dem Drucke  $P_1$  gemessen und  $h$  das im Absorptiometer gemessene Flüssigkeitsvolumen.

Die nach jeder Absorption rückständigen und die entsprechenden absorbirten Ammoniakgasmengen sind :

	Rückständiges Gas bei 0° und 1 M.	Absorbirtes Gas bei 0° und 1 M.
Nach der ersten Absorption . .	2,97	426,63
Nach der zweiten Absorption . .	2,88	426,72
Nach der dritten Absorption . .	2,77	426,83

Diese absorbirten Ammoniakgasmengen, dividirt durch die beobachteten Werthe  $h$ , geben die in der Volumeneinheit der Absorptiometerflüssigkeit enthaltenen Ammoniakvolumina, und nach der Tabelle III die entsprechenden Volumina gasfreien Wassers, welche multiplicirt mit  $h$  die zur Absorption verwandten Wasservolumina  $h_1 = 21,04$ ,  $h_2 = 20,90$ ,  $h_3 = 21,10$  geben.

Mit Hülfe dieser corrigirten Werthe erhält man nun die angewandten Mengen  $x$  des Ammoniakgases und  $y$  des Wasserstoffgases aus der nachstehenden Gleichung \*) :

$$8) \quad \frac{x}{x + y} = \frac{W - B}{A - B} \cdot \frac{A}{W}$$

\*) Diese Annalen XCIII, 9.

darin ist  $W = VP$ ;  $A = (V_1 + \alpha h) P_1$  und  $B = (V_1 + \beta h) P_1$ , wenn  $V$ ,  $P$ ,  $V_1$ ,  $P_1$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  dieselbe Bedeutung haben, wie oben bei Berechnung der absorbirten Gasmengen angegeben.

Man erhält folgende Resultate :

	Absorptiometrisch				Eudio- metrisch
	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Mittel	
Ammoniakgas . . . . .	86,17	86,17	86,21	86,18	85,71
Wasserstoffgas . . . . .	13,83	13,83	13,79	13,82	14,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht, daß der Fehler der absorptiometrischen Bestimmungen nicht mehr als 0,47 pC. beträgt, woraus sich schon mit einiger Sicherheit schließen läßt, daß das Ammoniakgas trotz seiner außerordentlichen Löslichkeit in Wasser dem Absorptionsgesetz gehorcht. Um dieses indessen mit größerer Schärfe nachweisen zu können, hielt ich noch weitere Versuche für nöthig.

Die Beweiskraft dieser Versuche ist um so größer, je mehr Ammoniakgas in der Absorptiometerflüssigkeit condensirt, und je mehr davon nach der Absorption noch unabsorbirt rückständig ist. Um diese beiden Bedingungen zu erfüllen, kann man entweder das der Absorption zu unterwerfende Ammoniakvolum gegen das absorbirende Wasservolum sehr groß machen, oder man nimmt das Wasservolumen sehr klein. Beide Wege haben in der Ausführung ihre besonderen Schwierigkeiten. Nimmt man an, daß der bei verschiedenen Ablesungen im Absorptiometer begangene Fehler gleich groß sei, so wird derselbe bei der Messung eines kleinen Wasservolumens einen verhältnißmäßig größeren Einfluß haben, als bei derjenigen eines größeren. Es wird demnach für die Verkleinerung des Wasservolumens



eine gewisse Grenze geben, über welche hinaus der gedachte Fehler die Genauigkeit der Resultate bedeutend trüben würde.

Auf der andern Seite gestatten die Dimensionen eines Absorptometers die Vergrößerung des in demselben vor der Absorption zu messenden Gasvolumens nur in verhältnißmäßig geringem Grade. Ich schlug daher zur Messung des der Absorption zu unterwerfenden Ammoniakgases ein von dem früheren abweichendes Verfahren ein, indem ich dasselbe außerhalb des Absorptometers maß und es erst dann zu dem vorher im Instrumente gemessenen Wasserstoff- und Wasser-Volum eintreten liefs.

Das Ueberfüllen geschah mit dem von Prof. Bunsen angegebenen Quecksilbergasometer, welches die Vermeidung jedes Gasverlustes gestattet.

Dieses Instrument besteht aus einem weiteren cylindrischen Gefäfs, dessen Hals nach oben so geformt ist, dafs er durch Caoutchouc mit einem capillaren Gasleitungsrohr verbunden werden kann. Zwischen dem Gasleitungsrohr und dem Halse des Gefäfses ist ein Endchen Glasstab eingeschoben, so dafs durch eine an dieser Stelle angelegte Ligatur ein völlig luftdichter Verschlufs hergestellt werden kann \*).

Das Gefäfs trägt nahe am Boden einen Tubulus, in welchen mittelst eines guten Korkes ein Glasrohr eingesteckt wird. Dieses ist an der Mündung durch Verdickung vor der Lampe in ein Haarröhrchen verwandelt und in einiger Entfernung von derselben senkrecht aufgebogen, so dafs man durch Nachgiefsen von Quecksilber in dieses äufsere Rohr den Druck des Gases in dem Hauptgefäfs erhöhen, und

---

\*) Um diesen wirklich zu erhalten, darf man nicht das vulkanisirte Caoutchouc verwenden, sondern mufs sich des gewöhnlichen bedienen, welches nicht wie ersteres undichte Stellen hat.

dasselbe durch Oeffnen des Caoutchoucverschlusses beliebig austreten lassen kann.

Um ein solches Gefäß zu genauen Gasmessungen benutzen zu können, ist dasselbe mit einer Millimetertheilung versehen und sorgfältig calibrirt. Ebenso wurde auf dem äußeren Rohr eine gleiche Theilung eingeätzt, um auch hier das Quecksilberniveau beobachten zu können. Da dieses Rohr indessen bei der jedesmaligen Fällung des Gasometers mit Gas, welche durch den Tubulus geschieht, abgenommen werden muß und dadurch die Stellung desselben etwas verändert werden kann, so mußte bei jeder Messung der an dem Rohr beobachtete Quecksilberstand von Neuem auf den entsprechenden Theilstrich des Gasometers selbst reducirt werden. Zu diesem Zweck bediente ich mich eines kleinen Zeigers, welcher mittelst einer breiten eisernen Hülse an dem Rohr verschoben werden konnte. Die untere Kante dieses Zeigers, eine gerade Linie bildend, steht senkrecht auf der Längsaxe des Rohrs, und zeigt auf einen beliebigen Theilstrich desselben eingestellt mit dem anderen Ende den entsprechenden Theilstrich des Gasometers.

Sollte in diesem Instrumente eine Messung geschehen, so wurde dasselbe nach sorgfältigem Anlegen der Ligatur um den Glaspfropf durch den unter Quecksilber tauchenden Tubulus mit völlig reinem und durch Kalistückchen getrockneten Ammoniakgas gefüllt; jedoch nur so weit, daß noch eine hinreichende Quecksilbersäule über der Mündung des Tubus nach dem Einsetzen des Rohrs das Gas abschloß. Nachdem das Gas die Temperatur des Zimmers angenommen hatte, wurde das Volum desselben, der Stand des Quecksilbers im äußeren Rohr und der Stand des eisernen Zeigers auf beiden Theilungen mit dem Fernrohr genau beobachtet und dieselben Beobachtungen wiederholt, wenn nach dem

Ueberfüllen des grössten Theiles \*) des Ammoniakgases in das Wasserstoff und Wasser enthaltende Absorptiometer die Temperatur wieder constant geworden war.

Da beide Theilungen von oben nach unten zunehmen, so erhält man den Stand des Quecksilbers im äusseren Rohr auf die Theilung des Gasometers reducirt, wenn man die Differenz der Ablesungen an dem ersteren zu der Zeigerablesung auf der Gasometertheilung addirt. Die Differenz der erhaltenen Zahl und der Ablesung des Quecksilberstandes im Gasometer zeigt an, um welche Quecksilberhöhe der Druck des Gases geringer oder gröfser als der beobachtete Barometerstand war und man findet dann leicht mit Hülfe des so bestimmten, auf 0° reducirten Druckes, der beobachteten Temperatur und dem beobachteten Gasvolumen die Gröfse des letzteren bei 0° und 1 M. Druck.

Reducirt man die Beobachtungselemente nach dem Auslassen des Gases in derselben Weise, so giebt die Differenz dieses zweiten und des ersten Gasvolumens die in das Absorptiometer eingetriebene Ammoniakgasmenge an. Damit aber die so gemessenen Gasmengen direct mit den im Absorptiometer gemessenen Wasserstoff- und Wasservolumen vergleichbar wurden, mufste durch Calibration das Verhältnifs des Inhaltes eines Absorptiometer- und eines Gasometertheiles ermittelt werden.

Aus fünf nahe übereinstimmenden Versuchen ergab sich im Mittel, dafs fünf Gasometertheile 43,5 Absorptiometertheilen gleich sind; oder dafs ein im Gasometer gemessenes Gasvolum mit 8,7 multiplicirt dasselbe in Absorptiometertheilen ausdrückt.

---

\*) Da das Gasometer am oberen Ende conisch geformt ist, und daher hier keine genaue Calibration gestattet, so wurde sorgfältig vermieden, durch Austreiben von zu viel Gas den Quecksilbermeniscus in die Nähe dieses Theiles zu rücken.

Zur Ausführung der Absorptionsversuche selbst wurde zu einem im Absorptiometer genau gemessenen Volumen völlig trockenen Wasserstoffgases luftfreies Wasser hinzugelassen, und dessen Volumen nach geschehener Absorption des Wasserstoffgases sorgfältig beobachtet. Folgende sind die Resultate dieser Messungen :

	Volum	°C.	Auf 0° red. Druck	Vol. bei 0° und 1 M.	Wasservolum h
Wasserstoffgas . .	329,451	6,3	495,8	159,656	—
Zugelassenes Wasservolum . . .	—	—	—	—	45,890

Durch diese Messung war das Volum des zu den nachfolgenden Absorptionsversuchen verwandten Wassers bestimmt, und dadurch die Ableitung desselben aus dem nach der Absorption des Ammoniakgases bedeutend vergrößerten Flüssigkeitsvolumen überflüssig.

Die Beobachtungen von drei nach einander im Gasometer gemessenen und in das Absorptiometer eingelassenen Mengen Ammoniakgas gaben die nachstehenden Elemente :

	Volumina bei 0° und 1 M.		
	1.	2.	3.
Gasometer gefüllt . . . .	183,494	183,528	184,076
Gasometer entleert . . . .	28,836	25,447	24,426
Ausgetriebenes Gasvolum	154,658	158,081	159,650
Dasselbe in Absorptiometertheilen . . . . .	1345,525	1375,305	1388,955

Daher ist die eudiometrische Zusammensetzung des im Absorptiometer enthaltenen Gasgemenges :

	Vol. bei 0° und 1 M.	In 100 Theilen
Ammoniakgas . . . . .	4109,785	96,261
Wasserstoffgas . . . . .	159,656	3,739
	4269,441	100,000

Eine mit diesem Gasgemenge ausgeführte Absorption gab folgende Beobachtungselemente :

	Volum bei 0°	°C.	Reduc. Druck	Wasservolum h
Nach der Absorption	308,49	6,6	0 <sup>m</sup> ,6455	45,89

Die Absorptionscoefficienten des Ammoniaks und des Wasserstoffgases für die Temperatur 6°,6 C. sind 881,85 und 0,0193; mit Hülfe derselben erhält man aus den gegebenen Beobachtungselementen die nach der Absorption rückständige Menge des Ammoniakgases bei 0° und 1 M. Druck nach Gleichung 7) zu 32,536.

Ebenso findet man nach Gleichung 8) die Zusammensetzung des Gasgemenges wie folgt :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Ammoniakgas . . . . .	96,051	96,26
Wasserstoffgas . . . . .	3,949	3,74
	100,000	100,00

Um die Menge des nach der Absorption rückständigen Ammoniakgases noch zu vermehren, wurden in der beschriebenen Weise noch sechs Gasometer voll reines und trockenes Ammoniakgas zu dem schon im Absorptiometer enthaltenen Gasgemenge eingelassen, und mit dem so erhaltenen Gasgemisch nach einander zwei neue Absorptionsversuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

Die Ablesungen im Gasometer ergaben folgende Ammoniakgasmengen :

	Volumina bei 0° und 1 M. Druck					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gasometer gefüllt	185,219	188,14	188,95	190,38	191,38	186,75
Gasometer entleert	25,424	25,84	25,02	23,06	21,72	14,36
Ausgetriebenes Gas- volum . . . . .	159,795	162,30	163,93	167,32	169,66	172,39
Dasselbe in Absorptio- metertheilen . .	1390,22	1412,01	1426,19	1455,69	1476,04	1499,79

Das Gesamtvolum des noch eingelassenen Ammoniakgases ist demnach 8659,94; durch Addition desselben zu dem schon im Absorptiometer befindlichen Ammoniakgase erhält man folgende Zusammensetzung für das der Absorption zu unterwerfende Gasgemenge :

	Volum bei 0° und 1 M.	In 100 Theilen
Ammoniakgas . . . . .	12769,72	98,765
Wasserstoffgas . . . . .	159,66	1,235
	12929,38	100,000

Die Absorptionsversuche gaben folgende Beobachtungselemente :

	Volum bei 0°	°C.	Reducirter Druck	Wasservolum h
Nach der ersten Ab- sorption . . . . .	359,55	7,4	0 <sup>m</sup> ,6661	45,89
Nach der zweiten Ab- sorption . . . . .	384,77	22,7	0 <sup>m</sup> ,6939	

Die Absorptionscoefficienten des Ammoniaks für die Beobachtungstemperaturen sind nach Tabelle I : für 7°<sub>4</sub> 864,71 und für 22°<sub>7</sub> 617,05; der Coefficient des Wasserstoffs ist für beide Temperaturen 0,0193. Mit Hülfe dieser Coefficienten erhält man aus den gegebenen Beobachtungselementen nach Gleichung 7) die Mengen des nach den Absorptionen rückständigen Ammoniakgases :

	Volumen bei 0° und 1 M.
Nach der ersten Absorption . . . . .	100,253
Nach der zweiten Absorption . . . . .	138,305

Nach Gleichung 8) ergibt sich folgende Zusammensetzung des Gasgemenges :

	Absorptiometrisch		Eudiometrisch
	Versuch 1	Versuch 2	
Ammoniakgas . . . .	99,03	99,26	98,76
Wasserstoffgas . . . .	0,97	0,74	1,23
	100,00	100,00	100,00

Bei den zuletzt angeführten drei Absorptionsversuchen ist die angewandte Ammoniakgasmenge gegen das Volumen des Wasserstoffs so überwiegend, daß die dem Absorptionsgesetz zufolge durch die Verdünnung des Ammoniaks mit dem Wasserstoff resultirende Druckveränderung des erstern nicht sehr bedeutend sein konnte. Wollte man daher aus der verhältnißmäßisg guten Uebereinstimmung der Resultate dieser Versuche mit den eudiometrischen Beobachtungen schon mit Bestimmtheit auf die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes für das Ammoniakgas schliessen, so ließe sich der Einwurf machen, daß die Forderung des Gesetzes, wonach der Druck eines Gasgemenges sich aus den Pressungen seiner Bestandtheile zusammensetzt, nicht gehörig berücksichtigt worden sei. Ich habe daher noch einen siebenten Versuch angestellt, bei welchem ich die zur Absorption verwandte Menge des Wasserstoffs verhältnißmäßisg bedeutend vergrößerte.

Um einen solchen Versuch in dem mir zu Gebote stehenden Instrumente von nicht sehr großen Dimensionen ausführen zu können, war es nöthig, zugleich das zur Absorption zu verwendende Wasservolumen sehr klein zu machen. Da aber beim Einfüllen in das Instrument das Wasser die Wände desselben in der ganzen Länge der darin befindlichen Quecksilbersäule benetzt, so entsteht dadurch ein Fehler in der Messung des Wassers, welcher für ein an sich kleines

Volum desselben verhältnißmässig sehr groß werden muß. Ich wandte daher zur Messung des Wasservolums ein anderes Verfahren an, indem ich das Gewicht desselben bestimmte und daraus auf sein Volumen schloß.

Zu diesem Zwecke wurde in eine kleine Glaskugel von äußerst dünnem Glase etwas luftfreies destillirtes Wasser eingeschmolzen, das Gewicht des Wassers und das der Glashülle genau bestimmt, und die Kugel unter Quecksilber in das zum Theil mit Wasserstoffgas gefüllte Absorptiometer eingebracht. Durch gelindes Schütteln des Instrumentes liefs sich die Kugel zersprengen, so daß ihr Inhalt völlig ausfloß.

Um zu erfahren, wieviel Absorptiometertheilen das so in das Instrument eingeführte Wasser entspricht, wurde das Volumen eines Absorptiometertheiles durch Calibration mit einem bestimmten Maß Quecksilber von bekanntem Gewicht ermittelt, wobei ich auch den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers in Rechnung zog. Auf diese Weise ergab sich aus vier gut übereinstimmenden Versuchen, daß 8,7 Theilstiche des Absorptiometers gleich 1,3730 Cubikcentimeter sind.

Das in der Glaskugel abgewogene Wasser betrug 0,9600 Grm.; es ist demnach das absorbirende Wasservolumen  $h$  :

$$\frac{8,7 \times 0,9600}{1,3730} = 6,083 \text{ Absorptiometertheilen.}$$

Da das Volumen des nach der Absorption rückständigen Gases durch die zertrümmerte Glaskugel und ebenso durch die an den Wänden des Instrumentes adhärenden Wassertropfchen vergrößert werden mußte, so wurde mit Hülfe des specifischen Gewichts des Glases 1,5 das Volum der Scherben bestimmt, und dieses, sowie das berechnete Wasservolumen, von der Ablesung des Quecksilbermeniscus abgezogen, wodurch dann das wahre Gasvolum erhalten wurde. Die leere



Glaskugel wog 0,1726 Grm., woraus das Volumen des Glases zu 0,729 Absorptiometertheilen folgt.

Die dem Einbringen der Glaskugel vorhergehende Messung des trockenen Wasserstoffgases \*) ergab :

	Volum	°C.	Reducirter Druck	Volum bei 0° und 1 M.
Wasserstoffgas . . .	430,991	13,8	0 <sup>m</sup> ,5325	218,468

Hierauf wurde in beschriebener Weise das Ammoniak im Gasometer gemessen und zu dem Wasserstoffgase und Wasser ins Absorptiometer übergetrieben. Die Messung gab folgende Ammoniakmenge :

	Volum bei 0° und 1 M.
Gasometer gefüllt . . . . .	119,57
Gasometer entleert . . . . .	27,595
Ausgetriebenes Gasvolum . . . . .	92,155
Dasselbe in Absorptiometertheilen . .	801,748

Die Zusammensetzung des zur Absorption verwandten Gasvolums war demnach :

Ammoniakgas	78,59
Wasserstoffgas	21,41
	<hr/> 100,00.

Nach vollendeter Absorption wurden folgende Beobachtungselemente erhalten :

	Volum bei 0°	°C.	Auf 0° reducirter Druck
Nach der Absorption . . .	445,45	14,3	0 <sup>m</sup> ,6719

\*) Um auch den geringen Fehler, welcher aus der den Glaswänden anhängenden Feuchtigkeit entspringen konnte, zu umgehen, wurde das Absorptiometer vor dem Einfüllen des Wasserstoffs und das Gasometer zum Abmessen des Ammoniakgases in der Wärme getrocknet und beide Gase über erwärmtem Quecksilber eingefüllt.

Das absorbirende Wasservolumen betrug 6,083; die Coëfficienten des Ammoniaks und des Wasserstoffgases für die Beobachtungstemperatur sind 738,43 und 0,0193. Hieraus findet man nach Gleichung 7) die nach der Absorption rückständige Ammoniakgasmenge zu 73,76 bei 0° und 1 Meter Druck und nach Gleichung 8) die folgende Zusammensetzung des Gasmenges :

	Absorptiometrisch	Eudiometrisch
Ammoniakgas . . . . .	77,66	78,59
Wasserstoffgas . . . . .	22,34	21,41
	100,00	100,00.

Ogleich der Fehler bei diesem letzten Versuche etwas größer ist, als bei den früheren, so läßt sich doch aus den Resultaten der mitgetheilten sieben Versuche mit Bestimmtheit schließen, daß das Ammoniakgas dem Absorptionsgesetz noch gehorcht, obwohl das in einem Volumen Wasser bei 0° enthaltene Ammoniakgas für sich betrachtet eine Dichtigkeit haben würde, die dem Drucke von mehr als tausend Atmosphären entspricht. Eine größere Uebereinstimmung der Resultate der absorptiometrischen Beobachtungen mit den eudiometrischen läßt sich wohl kaum erwarten, da es sehr wahrscheinlich ist, daß die Tension einer Ammoniaklösung von so bedeutendem Ammoniakgehalt etwas verschieden ist von der des reinen Wassers.

Die oben angegebenen Resultate der Bestimmungen des Ammoniakgehaltes und der spec. Gewichte verdünnter Ammoniaklösungen können zur Herstellung einer Tabelle benutzt werden, welche für ein bestimmtes spec. Gewicht einer Ammoniaklösung den entsprechenden Gehalt der letztern an Ammoniak in Procenten angiebt. Ich lasse zum Schlusse dieser Abhandlung eine solche Tabelle folgen, zu deren Berechnung

ich dadurch veranlaßt wurde, daß meine wiederholt und mit aller Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen bedeutend von den bisher bekannt gewordenen abweichen.

Bei Gelegenheit der Bestimmung der Coëfficienten des Ammoniaks habe ich angeführt, auf welche Weise man durch eine einfache Rechnung aus den Resultaten der Titirungen die Ammoniakmengen  $p$  in Grammen erhält, welche in den zu diesen Titirungen verwandten Mengen der Ammoniakflüssigkeit enthalten waren. Das Gewicht des zu jedem Versuch verwandten Flüssigkeitsvolums  $v$  ergibt sich durch Multiplication des letztern mit dem entsprechenden spec. Gewicht  $s$ . Hieraus findet man dann leicht den gesuchten Ammoniakgehalt  $g$  der Flüssigkeit in Procenten nach der Gleichung

$$9) \quad g = \frac{p \cdot 100}{vs}.$$

Die Resultate dieser Rechnung sind im Folgenden mit den entsprechenden, schon oben gegebenen spec. Gewichten zusammengestellt :

	Procente Ammoniak	Spec. Gewicht
1	30,270	0,8970
2	23,857	0,9100
3	18,718	0,9277
4	14,430	0,9437
5	10,275	0,9598
6	6,905	0,9713
7	4,929	0,9792
8	3,345	0,9863
9	0,882	0,9953

Hieraus erhält man durch Combination von 1 ; 2, 3, 4, 5 und 6, 7, 8, 9 die Interpolationsformel :

$$10) \quad s = 1,00025 - 0,004425 \cdot g + 0,00003349 \cdot g^2,$$

mit Hülfe deren die nachstehende Tabelle berechnet ist.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der wässerigen Lösung und die spec. Gewichte der letztern bei  $+14^{\circ}\text{C}$ .

Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak	Spec. Gewicht	pC. Ammoniak
0,8844	36,0	0,8976	30,0	0,9133	24,0	0,9314	18,0	0,9520	12,0	0,9749	6,0
0,8848	35,8	0,8981	29,8	0,9139	23,8	0,9321	17,8	0,9527	11,8	0,9757	5,8
0,8852	35,6	0,8986	29,6	0,9145	23,6	0,9327	17,6	0,9534	11,6	0,9765	5,6
0,8856	35,4	0,8991	29,4	0,9150	23,4	0,9333	17,4	0,9542	11,4	0,9773	5,4
0,8860	35,2	0,8996	29,2	0,9156	23,2	0,9340	17,2	0,9549	11,2	0,9781	5,2
0,8864	35,0	0,9001	29,0	0,9162	23,0	0,9347	17,0	0,9556	11,0	0,9790	5,0
0,8868	34,8	0,9006	28,8	0,9168	22,8	0,9353	16,8	0,9563	10,8	0,9799	4,8
0,8872	34,6	0,9011	28,6	0,9174	22,6	0,9360	16,6	0,9571	10,6	0,9807	4,6
0,8877	34,4	0,9016	28,4	0,9180	22,4	0,9366	16,4	0,9578	10,4	0,9815	4,4
0,8881	34,2	0,9021	28,2	0,9185	22,2	0,9373	16,2	0,9586	10,2	0,9823	4,2
0,8885	34,0	0,9026	28,0	0,9191	22,0	0,9380	16,0	0,9593	10,0	0,9831	4,0
0,8889	33,8	0,9031	27,8	0,9197	21,8	0,9386	15,8	0,9601	9,8	0,9839	3,8
0,8894	33,6	0,9036	27,6	0,9203	21,6	0,9393	15,6	0,9608	9,6	0,9847	3,6
0,8898	33,4	0,9041	27,4	0,9209	21,4	0,9400	15,4	0,9616	9,4	0,9855	3,4
0,8903	33,2	0,9047	27,2	0,9215	21,2	0,9407	15,2	0,9623	9,2	0,9863	3,2
0,8907	33,0	0,9052	27,0	0,9221	21,0	0,9414	15,0	0,9631	9,0	0,9873	3,0
0,8911	32,8	0,9057	26,8	0,9227	20,8	0,9420	14,8	0,9639	8,8	0,9882	2,8
0,8916	32,6	0,9063	26,6	0,9233	20,6	0,9427	14,6	0,9647	8,6	0,9890	2,6
0,8920	32,4	0,9068	26,4	0,9239	20,4	0,9434	14,4	0,9654	8,4	0,9899	2,4
0,8925	32,2	0,9073	26,2	0,9245	20,2	0,9441	14,2	0,9662	8,2	0,9907	2,2
0,8929	32,0	0,9078	26,0	0,9251	20,0	0,9449	14,0	0,9670	8,0	0,9915	2,0
0,8934	31,8	0,9083	25,8	0,9257	19,8	0,9456	13,8	0,9677	7,8	0,9924	1,8
0,8938	31,6	0,9089	25,6	0,9264	19,6	0,9463	13,6	0,9685	7,6	0,9932	1,6
0,8943	31,4	0,9094	25,4	0,9271	19,4	0,9470	13,4	0,9693	7,4	0,9941	1,4
0,8948	31,2	0,9100	25,2	0,9277	19,2	0,9477	13,2	0,9701	7,2	0,9950	1,2
0,8953	31,0	0,9106	25,0	0,9283	19,0	0,9484	13,0	0,9709	7,0	0,9959	1,0
0,8957	30,8	0,9111	24,8	0,9289	18,8	0,9491	12,8	0,9717	6,8	0,9967	0,8
0,8962	30,6	0,9116	24,6	0,9296	18,6	0,9498	12,6	0,9725	6,6	0,9975	0,6
0,8967	30,4	0,9122	24,4	0,9302	18,4	0,9505	12,4	0,9733	6,4	0,9983	0,4
0,8971	30,2	0,9127	24,2	0,9308	18,2	0,9512	12,2	0,9741	6,2	0,9991	0,2

Heidelberg, im Mai 1856.

